

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-4171

(43)公開日 平成5年(1993)1月14日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 4 D 3/28		8813-3C		
3/00	3 2 0 Z	8813-3C		
C 0 9 K 3/14		X 6917-4H		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平3-182903	(71)出願人	000221144 東芝タンガロイ株式会社 神奈川県川崎市幸区塚越1丁目7番地
(22)出願日	平成3年(1991)6月27日	(72)発明者	福原 幹夫 神奈川県川崎市幸区塚越1丁目7番地 東 芝タンガロイ株式会社内
		(72)発明者	清 晴彦 神奈川県川崎市幸区塚越1丁目7番地 東 芝タンガロイ株式会社内

(54)【発明の名称】 精密加工用レジンボンド砥石

(57)【要約】

【目的】 各種のセラミックス焼結体、ガラス、半導体用ウエハーに用いる単結晶からCBN焼結体又はダイヤモンド焼結体、さらにダイヤモンド被覆材料等の硬質材料、もしくは磁気テープ等の軟質加工材料を面粗度の優れる鏡面に仕上げる事が可能な砥石を提供する。

【構成】 無機塩の砥粒を少なくとも30体積%含有させた精密加工用レジンボンド砥石。

【効果】 従来の砥粒を含有した砥石に比べて、被加工材料の面粗度が約5～242倍も向上し、同一被加工材料の面粗度で比較すると、面粗度で約38～151倍も向上する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機塩の砥粒を少なくとも30体積%含有させたことを特徴とする精密加工用レジンボンド砥石。

【請求項2】 上記無機塩がアルカリ金属及びアルカリ土類金属の中の少なくとも1種と、ハロゲン元素とでなる化合物の少なくとも1種からなることを特徴とする請求項1記載の精密加工用レジンボンド砥石。

【請求項3】 上記無機塩が平均粒径50 $\mu$ m以下の粒子でなることを特徴とする請求項1又は2記載の精密加工用レジンボンド砥石。

【請求項4】 無機塩が30~80体積%と、樹脂が15~49体積%と、残部が金属、金属の化合物及び/又は超硬質砥粒でなる他物質とからなることを特徴とする精密加工用レジンボンド砥石。

【請求項5】 上記無機塩がアルカリ金属の弗化物、アルカリ土類金属の弗化物及び/又はこれらの相互固溶体からなり、上記樹脂がフェノール、エポキシ、ポリイミド、ポリスチレン又はポリエチレンからなることを特徴とする請求項4記載の精密加工用レジンボンド砥石。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体用ウェハーや基板、磁気ヘッド基盤、レーザ用反射鏡、光学部品、精密機械部品、精密計測器部品、電子部品等の各種産業に用いられるセラミックス、ガラス、単結晶を代表とする硬質材料又は軟質加工材料を鏡面加工するのに最適な精密加工用レジンボンド砥石に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、研削加工又は研削加工の内、ラッピングやポリッシングのように鏡面加工を目的とする仕上げ加工には、被加工材料よりも硬い主としてダイヤモンドや立方晶窒化ホウ素のような超硬質砥粒もしくはそれを含む砥石が用いられている。

【0003】これに対し、被加工材料よりも軟質な砥粒又はそれを含む砥石を用いて、被加工材料との機械的な作用により誘起される化学反応、所謂メカノケミカルを生じさせる仕上げ加工法が提案されている。

【0004】このメカノケミカルによる加工法の代表的なものとしては、Voraらの「Mechanochemical Polishing of Silicon Nitride」[J. Am. Cer. Soc. 65 (9) C-140 (1982)]、唐木らの「Si単結晶のメカノケミカルポリッシングにおける加工速度促進機構」[精密機械、46, 3 (1980) 53-59]、落合らの「フェライト材のメカノケミカルポリッシング」[精密工学会誌、54, 3 (1988) 146-151]及び特開昭64-64766号公報がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】Voraらの「Mechanochemical Polishing of Silicon Nitride」には、窒化ケイ素とセラミックスをCaCO<sub>3</sub>、MgO、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>等の軟質な砥粒を用いて湿式でメカノケミカルポリッシングをしたことが記載されており、唐木らの「Si単結晶のメカノケミカルポリッシングにおける加工速度促進機構」には、Si単結晶をアルカリ性溶液中、ZrO<sub>2</sub>砥粒によりメカノケミカルポリッシングしたことについて記載されている。落合らの「フェライト材のメカノケミカルポリッシング」には、Mn-Zn系単結晶フェライトを蒸留水、水酸化ナトリウム、塩酸溶液中、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>砥粒によりメカノケミカルポリッシングしたことについて記載されている。

【0006】また、特開昭64-64766号公報には、被加工材料との反応性に優れた金属、酸化物、窒化物、ケイ化物、ホウ化物、炭化物の砥粒と、ポリアセタール、ポリエチレン、アクリロニトリル、ポリフェニルサルファイド、フェノール、エポキシの樹脂とを被加工材料より軟質に成形した砥石材が記載されている。

【0007】以上の内、Vora、唐木、落合らの前者は、酸化物砥粒を用いてメカノケミカルポリッシングを行ったものであり、後者の特開昭64-64766号公報は、酸化物、特にCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>の酸化物砥粒と樹脂とからなる砥石について記載されている。これらに用いられている砥粒は、化学的に安定な金属酸化物からなるために、ポリッシング効果が弱く、溶媒を介在させてポリッシング効果を高めようとしていること、被加工材料の表面を鏡面にする場合、長時間加工する必要があること、又加工後の鏡面状態、すなわち面粗度が満足できないという問題がある。

【0008】本発明は、上述のような問題点を解決したもので、具体的には、無機塩の砥粒を樹脂で固めて、ポリッシング効果の高い、被加工材料の面粗度を高めることが可能な精密加工用レジンボンド砥石の提供を目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、半導体用Siウェハーやセラミックス焼結体でなる被加工材料の表面を鏡面加工し、加工時間の短縮及び被加工材料の面精度の向上について検討していた所、超硬質砥粒よりも軟質な無機塩を樹脂で固めた砥石を用いて、メカノケミカルポリッシングを行うと鏡面加工ができること、このとき市販の金属酸化物を含む砥石が酸性溶液又はアルカリ性溶液を媒介とする湿式によるメカノケミカルポリッシングを行う必要があるのに対し、無機塩を含む砥石は、乾式でもつてメカノケミカルポリッシング効果が十分に生じること、及びその効果として、被加工材料の表面への影響、例えば、応力、酸素付着、酸化膜付着等が生じなく、かつ面精度を顕著に向上させうるという知見を得た。

【0010】本発明は、上述の知見に基づいて完成したものである。

【0011】すなわち、本発明の精密加工用レジンボンド砥石は、無機塩の砥粒を少なくとも30体積%含有していることを特徴とするものである。

【0012】本発明における無機塩の砥粒は、例えばフッ酸塩、塩酸塩、臭素酸塩、ヨウ素酸塩、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、修酸塩、酢酸塩を挙げることができ、具体的にはLiF, NaF, KF, KF·HF等のフッ酸塩、LiCl, NaCl, KCl, NaClO<sub>3</sub>, KClO<sub>3</sub>, Ba(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KClO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub>, MgCl, BaCl, NiCl, CoCl, CaCl, ZnCl, AlCl, CrCl, NH<sub>4</sub>Cl等の塩酸塩、NaBr, KBr, KBrO<sub>3</sub>, NaBrO<sub>3</sub>等の臭素酸塩、NaI, KI, KIO<sub>3</sub>, KH(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub>等のヨウ素酸塩、NaNO<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, KNO<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiNO<sub>3</sub>等の硝酸塩、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, NaHSO<sub>3</sub>, NaHSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, KHSO<sub>3</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, Al(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, CdSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>等の硫酸塩、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>等の炭酸塩、Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>等の修酸塩、CH<sub>3</sub>COONa, CH<sub>3</sub>COOK, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>等の酢酸塩を挙げることが出来る。

【0013】これらの無機塩の砥粒の内、アルカリ金属、アルカリ土類金属のフッ酸塩、塩酸塩、臭素酸塩、ヨウ素酸塩でなる場合には、立方晶窒化ホウ素焼結体やダイヤモンド焼結体等の超硬質物体を鏡面加工することもできることから好ましく、特にフッ素酸塩が好ましい。

【0014】無機塩の砥粒は、微細である程、活性化が高く、被加工材料の面精度の向上が顕著になり、平均粒径50μm以下、好ましくは5μm以下で粒度分布の標準偏差がσ以内の均一な粒子からなる砥粒、特に好ましくは平均粒径0.05μm以下の粒子である。この砥粒が30体積%未満になると被加工材料の面精度の向上効

果が顕著に低下する。

【0015】本発明の精密加工用レジンボンド砥石は、特に上述の無機塩の砥粒が30~80体積と、樹脂が15~49体積%と、残部が金属の化合物を主成分とする他物質とからなる場合が砥石の強度上からも好ましいことである。

【0016】本発明における樹脂は、特に制限を受けるものでないが、フェノール、エポキシ、ポリイミド、ポリスチレン又はポリエチレンでなる場合には、砥石の成形性、強度及び砥石の成形時での砥粒及び他物質の分散性にすぐれるので好ましいことである。

【0017】本発明における他物質とは、従来から砥石に用いられている物質ならば特に制限を受けるものでなく、具体的には、超硬質砥粒、セラミックス砥粒、ガラス、ウイスカー、繊維、カーボンを挙げることができ、さらに具体的には、例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SiC, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, CBN, WBN, (ウルツ鉱型BN), ダイヤモンドを挙げることができる。また、本発明者の1人が発明し、平成3年5月30日付で特許出願した砥石に含まれる砥粒も他物質として使用すると、効果が高いものである。

【0018】本発明の精密加工用レジンボンド砥石は、従来から行われている砥石の成形法、具体的には、砥粒と樹脂又は必要に応じて他物質の含有した出発原料を混合、篩別後、金型をもってホットプレスして作製することができる。

【0019】

【作用】本発明の精密加工用レジンボンド砥石は、使用時には、無機塩の砥粒に内在している活性力と被加工材料の表面に生じる摩擦熱により、砥粒及び被加工材料の表面を原始的溶解状態にさせ、一層活性化を高め、砥粒と被加工材料との化学反応の促進作用、特に無機塩の分解による被加工材料の表面エッチング作用、所謂メカノケミカル作用を顕著に生じさせている。また、砥石に含有する樹脂は、無機塩の砥粒及び他物質を保持し、砥石の強度を高める作用及び、使用時には、無機塩の砥粒と被加工材料の表面とを接触しやすくする作用をしているものである。

【0020】

【実施例1】各種の無機塩の粉末と、各種の樹脂を用いて、表1のように配合し、各試料を得た。

【0021】表1に示した配合組成の各試料を播摺機にて混合、篩別後、表2に示す焼結条件をもって砥石を作製した。

【0022】

【表1】

試料番号	配 合 組 成 (Vol%)	樹脂 (Bal)
	砥 粒 (平均粒径 $\mu\text{m}$ )	
本発明品1	70LiF (10)	フェノール
本発明品2	65 ( $\text{Li}_{10}\text{Na}_{10}$ ) F (5)	ポリイミド
本発明品3	35 $\text{CaF}_2$ (1) - 20LiCl (5) - 20 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (0.2)	エポキシ
本発明品4	40 ( $\text{Li}_{10}\text{K}_{10}$ ) F (5) - 20 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (0.1) - 5Fe (1)	ポリエチレン
本発明品5	35 ( $\text{Li}_{10}\text{Sr}_{10}$ ) F (3) - 20 $\text{SiO}_2$ (0.5) - 5 $\text{CuS}_2$ (3)	フェノール
本発明品6	30 ( $\text{Li}_{10}\text{Cs}_{10}$ ) Cl (1) - 15 $\text{CeO}_2$ (0.2) - 5ダイヤモンド (1)	ポリイミド
本発明品7	40NaCl (5) - 10 $\text{KNO}_3$ (5) - 10 $\text{FeO}_{0.96}$ (0.2)	ポリエチレ
本発明品8	35Co ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ) <sub>2</sub> (3) - 20 $\text{KSO}_3$ (5) - 15B - SiC (1)	フェノール
比較品1	95LiF (10)	フェノール
比較品2	10 $\text{CaF}_2$ (5) - 5CsCl (10)	ポリイミド
比較品3	50ダイヤモンド (1) - 15 $\text{CaF}_2$ (5)	エポキシ

【0023】

\* \* 【表2】

試 料 番 号	焼 結 条 件			
	圧 力 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	雰 囲 気	時 間 ( $\text{h}_r$ )
本 発 明 品 1	250	190	大気	1
本 発 明 品 2	250	250	Ar	3
本 発 明 品 3	600	200	$\text{H}_2$	1
本 発 明 品 4	600	220	$\text{N}_2$	3
本 発 明 品 5	250	185	大気	2
本 発 明 品 6	250	250	Ar	2
本 発 明 品 7	550	210	大気	2
本 発 明 品 8	250	190	大気	1
比 較 品 1	200	185	大気	1
比 較 品 2	220	240	Ar	2
比 較 品 3	600	200	$\text{H}_2$	1

表1及び表2により得られた本発明品1～8と比較品1～3に市販のシリカゾルを比較品4として、下記の条件でもって鏡面研磨仕上げを試みた。

鏡面研磨仕上げ条件

被加工材料：表3に示すセラミックス、ガラス及びSiウェハの表面を1 $\mu\text{m}$ ダイヤモンド砥石で研磨した面、

回転数：200rpm

加工圧力：150g/cm<sup>2</sup>

研磨方式：乾式

評価：所定の研磨時間における被加工材料の面粗度、60分研磨後における被加工材料の面状態及び砥石の損傷状態の観察。

【0024】上記鏡面研磨仕上げ試験の結果を表3に示した。

【0025】

【表3】

試料 番号		被加工材料	各研摩時間 (分) 毎における面粗度				60分研摩後の状態		被摩耗量  mm <sup>2</sup> /kgf・mm
			Rmax (nm)				被加工材料 の表面	砥石の損傷 状態	
			10	30	50	60			
本 発 明 品	1	CBN焼結体	12	7	3	2	鏡面	平面度良好	2×10 <sup>-6</sup>
	2	Siウエハー	2	1.3	0.7	0.5	鏡面	平面度良好	9×10 <sup>-7</sup>
	3	磁気テープ	2.4	1.5	0.9	0.8	鏡面	平面度良好	6×10 <sup>-6</sup>
	4	眼鏡用レンズ	1.5	0.9	0.7	0.6	鏡面	平面度良好	2×10 <sup>-7</sup>
	5	磁気ヘッド	2.3	1.7	1.3	1.0	鏡面	平面度良好	1×10 <sup>-6</sup>
	6	レーザーミラー	2.3	1.9	1.5	1.1	鏡面	平面度良好	3×10 <sup>-6</sup>
	7	サイロン焼結体	2.5	1.9	1.0	0.9	鏡面	平面度良好	6×10 <sup>-7</sup>
	8	Al合金	7	5	3	2	鏡面	平面度良好	8×10 <sup>-7</sup>
比 較 品	1	CBN焼結体	150	129	107	103	傷,くもり有り	粒子脱落	3×10 <sup>-10</sup>
	2	磁気テープ	148	137	128	121	傷,くもり有り	粒子脱落	2×10 <sup>-9</sup>
	3	眼鏡用レンズ	36	29	23	23	傷,くもり有り	粒子脱落	1×10 <sup>-8</sup>
	4	Siウエハー	42	20	13	10	傷,くもり有り	粒子脱落	7×10 <sup>-9</sup>

【0026】

【発明の効果】本発明の精密加工用レジンボンド砥石は、砥石中に含有している無機塩の砥粒と、使用時に被加工材料の表面に発生する摩擦熱でもって、被加工材料の表面でサブナノメートルのオーダーでの溶解及び酸

化、酸化被膜形成及びその被膜除去が繰り返されるとい  
う、酸化反応の促進効果の高い砥石であり、従来の砥粒  
を含有した砥石に比べて、被加工材料の面粗度 (Rmax)  
において、約5～242倍も向上させうるとい  
う顕著な効果を有するものである。

12: Japanese Laid-open Patent Publication (A)

19: Japanese Patent Office

11: Japanese Laid-open Patent Publication No. 5-4171

43: Publication Date: January 14, 1993

54: Resin-bonded precision fabrication stone

71: Applicant: Toshiba Tungaloy Co. Ltd.

57: Summary

Objective: To provide a fabrication stone for enabling to produce a superior mirror finish on hard materials such as various kinds of sintered ceramics, glasses, single crystals to CBN sintered materials for making semiconductor wafers, diamond-coated materials or soft materials such as magnetic tapes.

Construction: Resin-bonded precision fabrication stone having at least 30 v/o of inorganic salts polishing particles

Effects: Compared with the conventional polishing stones, surface smoothness of the fabricated product improves 5-242 times, and when compared for the same type of material, surface roughness improves 38-151 times.

[Claims]

1. A resin-bonded polishing stone for precision fabrication containing at least 30 percent by volume of polishing particles comprised by an inorganic salt.

2. A resin-bonded polishing stone according to claim 1, wherein said inorganic salt includes at least one kind of alkaline metals and alkaline rare earth metals, and at least

one kind of a compound comprised by a halogen element.

3. A resin-bonded polishing stone according to one of claim 1 or 2, wherein said inorganic salt is comprised by abrading particles of an average particle diameter of less than 50  $\mu\text{m}$ .

4. A resin-bonded polishing stone comprised by: 30-80 volume percent (v/o) of an inorganic salt; 15-49 v/o of a resin; and the remainder comprised by metals and metallic compounds and/or other substances comprised by superhard substances.

5. A resin-bonded polishing stone according to claim 4, wherein said inorganic salt is comprised by fluorides of alkaline metals and alkaline rare earth metals and/or a mutual solid solution, and said resin includes phenol, epoxy, polyimide, polystyrene, and polyethylene.

[Detailed Explanation of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention relates to a resin-bonded precision fabrication stone for producing mirror finish on hard materials typically represented by ceramics, glasses and single crystals for use as semiconductor wafers and substrates for such goods as magnetic heads, laser reflection mirrors, optical goods, parts for precision machines, parts for precision measuring instruments, electronic parts; or for producing superior finish on soft materials.

[0002]

[Conventional Technology] Conventionally, fabrication

processes aiming to produce mirror polishing by cutting process or cutting process involving lapping and polishing steps have been performed with a polishing-stone containing super-hard substances such as diamond or cubic boron nitride particles that are harder than the object to be polished.

[0003] On the other hand, there have been proposals for chemical and mechanical polishing process that use particles softer than the object to be polished or a polishing stone containing particles softer than the object to be polished to produce a mirror polished surface on the polishing object by the action of mechanochemical effects induced by mechanical operations.

[0004] Typical examples of such mechanochemical polishing process are reported, for example, in Vora et. al., "Mechanochemical polishing of silicon nitride", J. Am. Cer. Soc., 65 (9), C-140 (1982); Karaki et. al. "Fabrication speed enhancer for mechanochemical polishing of single crystals", Precision Machining, 46, 3 (1980) 53-59; Ochiai et. al., "Mechanochemical polishing for ferrite materials", Precision Machining Journal, 54, 3 (1988), 146-151, and a Japanese Laid-open Patent Publication No. 64-64766.

[0005]

[Problem to be Solved] In "Mechanochemical polishing of silicon nitride", by Vora et. al., it is reported that wet mechanochemical polishing was performed for silicon nitride and ceramics using  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  as soft polishing particles. In "Fabrication speed enhancer for mechanochemical polishing of single crystals" by Karaki, it is reported that



mechanochemical polishing was performed on silicon single crystals in alkaline solution using  $ZrO_2$  particles. In "Mechanochemical polishing for ferrite materials" by Ochiai, it is reported that mechanochemical polishing was performed on Mn-Zn-based single crystal ferrite material in a solution containing distilled water, sodium hydride and hydrochloric acid using  $Al_2O_3$  particles.

[0006] Also, in Japanese Laid-open Patent Publication No. 64-64766, it is reported that polishing stone was used, which was made of particles of metallic substances, oxides, nitrides, silicates, borides, carbides, polyacetal, polyethylene, acrylonitrile, polyphenolsulfide, phenol, epoxy resin, and which was made so that the stone was softer than the polishing object.

[0007] Of the foregoing references, Vora, Karaki, Ochiai performed mechanochemical polishing using oxide-based polishing particles, and the latter reference reported the use of a polishing stone containing a resin and oxide particles, especially  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CeO_2$ . The particles used in the foregoing references are made of chemically stable metallic oxides, and therefore, polishing effect is weak and polishing effect is obtained through the use of solvents, and mirror polishing is obtained after a prolonged polishing efforts, and the surface quality is such that mirror polishing has not been achieved.

[0008] This invention is provided in view of the problems in the current state of the art, and specifically, the object of

this invention is to provide a resin-bonded polishing stone containing inorganic salts in a resin matrix so that highly efficient polishing can be performed to produce precision fabrication of polishing object having superior surface smoothness.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The inventors examined ways of relatively quickly producing mirror polished surfaces on polishing objects such as semiconductor silicon wafers and ceramics so that superior surfaces could be obtained in a shorter polishing time. The inventors found that instead of using superhard polishing particles to produce mirror surface, softer inorganic salts are more suitable for mechanochemical polishing. In polishing the object, commercially available polishing stones containing metallic oxide particles require wet polishing using an acidic or alkaline solution as a medium, but, in contrast, the present stone containing inorganic salts can be used dry to achieve sufficient mechanochemical polishing effects, and the effect of the invention is that the surface is not affected by stress, oxygen adsorption, oxide film adsorption, for example, and that the surface quality is significantly improved with the use of the present stone.

[0010] This invention has been achieved according to the insights described above.

[0011] That is, this resin-bonded precision polishing stone has a feature that it contains at least 30 v/o of inorganic salt particles.

[0012] The particles of inorganic salts used in this invention include: fluorides, chlorides, bromates, iodates, nitrates, sulfates, coarbonates, oxalates and acetates. Specifically, fluorides such as LiF, NaF, KF,  $\text{KF} \cdot \text{HF}$ . chlorides such as LiCl, NaCl, KCl,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{LiClO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ , MgCl, BaCl, NiCl, CoCl, CaCl, ZnCl, AlCl, CrCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; bromides such as NaBr, KBr,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{NaBrO}_3$ ; iodides such as NaI, KI,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ ,  $\text{CdI}_2$ ; nitrates such as  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Z}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , and  $\text{LiNO}_3$ ; sulfates such as  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KHSO}_3$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ; carbonates such as  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ; oxalates such as  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ; and acetates such as  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

[0013] Of such abrading particles comprised by inorganic salts, fluorides, chlorides, borides and iodides of alkaline metals and alkaline rare earth metals are preferable because they are able to produce mirror finish on sintered cubic boron compounds and diamond stones. Fluorides are especially preferable.

[0014] Inorganic abrading particles improve the degree of precision polishing achievable when the particles are uniformly finer and activation is higher, such that the particles size should be less than  $50 \mu\text{m}$ , preferably less than  $5 \mu\text{m}$  and the standard deviation lies within  $\sigma$ , and it is more

preferable that the average particle size be less than 0.05  $\mu$  m. Improved precision of polishing is particularly noticeable when the abrading particles constitute less than 30 v/o.

[0015] The resin-bonded polishing stone for precision fabrication provided in this invention produces higher strength when the stone is comprised by 30-80 v/o of abrading particles of inorganic salts, 15-49 v/o of resin, and the remainder is comprised by other substances containing chiefly metallic compounds.

[0016] Although the resin used in this invention is not limited particularly, it is preferable that the polishing stone be comprised by phenol, epoxy, polyimide, polystyrene or polyethylene, because the formability, strength are high and dispersion characteristics of the abrading particles and other substances are superior.

[0017] Other substances in this invention are not particularly limited so long as they are substances that have been used conventionally for stone polishing. Specifically, they include particles of superhard compounds, ceramics, glasses, whiskers, fibers, carbon. More specifically, for example,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ , CBN, WBN (tungstide BN), and diamonds. Also, good results are obtained by including abrading particles contained in the polishing stone disclosed in a patent application by one of the inventors of this invention submitted on May 30, 1991.

[0018] The resin-bonded polishing stone of this invention can

be produced by using conventional forming methods for polishing stones, specifically, mixing the feed materials comprised by the abrading particles, resin and other substances as required, processing the mixture and hot pressing in a metal mold.

[0019]

[Effects of the Invention] The resin-bonded polishing stone of this invention is used for precision polishing by utilizing mechanochemical polishing effects produced by the power of activation stored within the abrading particles of inorganic salts and frictional heat generated on the polishing interface so as to produce a primitive molten state on the surfaces of the abrading particles and polishing object and produce even higher activation, thus enhancing chemical reactions between the abrading particles and the polishing object, in particular, surface etching effects caused by decomposition of inorganic salts to produce the so-called mechanochemical polishing effects.

[0020]

[Example 1] Various kinds powders of inorganic salts and various resins were used to prepare samples shown in Table 1.

[0021] The feed materials of compositions shown in Table 1 were mixed in a mixer, and samples of the polishing stones were produced under the sintering conditions shown in Table 2.

[0022]

[Table 1]

Test Samples	Compositions (v/o)	
	Abrading particles (average radius, $\mu\text{m}$ )	Resin (Balance)
this invention 1	70LiF (10)	phenol
this invention 2	65(Li <sub>0.8</sub> Na <sub>0.2</sub> )F(5)	polyimide
This invention 3	35CaF <sub>2</sub> (1)-20LiCl(5)-20Cr <sub>2</sub> O <sub>2.6</sub> (0.2)	epoxy
This invention 4	40(Li <sub>0.8</sub> K <sub>0.2</sub> )F(5)-20Fe <sub>2</sub> O <sub>2.6</sub> (0.1)- 5Fe(1)	polyethylene
This invention 5	35(Li <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.1</sub> )F(3)-20SiO <sub>2</sub> (0.5)- 5CuS <sub>2</sub> (3)	phenol
This invention 6	30(Li <sub>0.8</sub> Cs <sub>0.1</sub> )Cl(1)-15CeO <sub>2</sub> (0.2)- 5diamond(1)	polyimide
This invention 7	40NaCl(5)-10KNO <sub>3</sub> (5)-10FeO <sub>0.96</sub> (0.2)	polyethylene
This invention 8	35Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (3)-20KSO <sub>2</sub> (5)-15B- SiC(1)	phenol
Comparison 1	95LiF (10)	phenol
Comparison 2	10CaF <sub>2</sub> (5)-5CsCl(10)	polyimide
Comparison 3	50diamond(1)-15CaF <sub>2</sub> (5)	epoxy

[0023]

[Table 2]

Test Samples	Pressure (kg/mm <sup>2</sup> )	Temperature (°C )	Atmosphere	Time (hr)
this invention 1	250	190	air	1
this invention 2	250	250	Ar	3
this invention 3	600	200	H <sub>2</sub>	1
this invention 4	600	220	N <sub>2</sub>	3
this invention 5	250	185	air	2
this invention 6	250	250	Ar	2
this invention 7	550	210	air	2
this invention 8	250	190	air	1
comparison 1	200	185	air	1
comparison 2	220	240	Ar	2
comparison 3	600	200	H <sub>2</sub>	1

Test samples 1-8 of this invention and comparison samples 1-3 and silica gel as comparison sample 4 were subjected to testing under the conditions shown below to produce mirror finish on the polishing object.

#### Mirror Polishing Conditions

Polishing object: Ceramics, glasses and Si wafer samples shown in Table 3 were polished using a polishing stone containing 1  $\mu$ m diamond particles.

surface rotation speed: 200 r.p.m.

pressing pressure: 150 g/cm<sup>2</sup>

method: dry evaluation: observation of the surface roughness of the polishing object after a given period of polishing, and

surface conditions of the polishing object and the stone after 60 minutes of polishing process.

[0024] The results of the mirror polishing test are reported in Table 3.

[0025]

[Table 3]

Sample	Material	Rmax (nm)				Condition after 60 minutes		wear degree
		10	30	50	60	polishing object	polishing stone	mm <sup>2</sup> /kgfmm
s1	sintered CBN	12	7	3	2	mirror finish	good planarity	$2 \times 10^{-6}$
s2	Si wafer	2	1.3	0.7	0.5	mirror finish	good planarity	$9 \times 10^{-7}$
s3	mag tape	2.4	1.5	0.9	0.8	mirror finish	good planarity	$6 \times 10^{-6}$
s4	ocular lens	1.5	0.9	0.7	0.6	mirror finish	good planarity	$2 \times 10^{-7}$
s5	magnetic head	2.3	1.7	1.3	1.0	mirror finish	good planarity	$1 \times 10^{-6}$
s6	laser mirror	2.2	1.9	1.5	1.1	mirror finish	good planarity	$3 \times 10^{-6}$
s7	sintered sialon	2.5	1.9	1.0	0.9	mirror finish	good planarity	$6 \times 10^{-7}$
s8	Al alloy	7	5	3	2	mirror finish	good planarity	$8 \times 10^{-7}$
c1	sintered	150	129	107	103	scratches and	particles	$3 \times 10^{-10}$



	CBN					cloudiness	falling off	
c2	mag tape	148	137	128	121	scratches and cloudiness	particles falling off	$2 \times 10^{-9}$
c3	ocular lens	36	29	29	23	scratches and cloudiness	particles falling off	$1 \times 10^{-8}$
c4	Si wafer	42	20	13	10	scratches and cloudiness	particles falling off	$7 \times 10^{-9}$

[0026]

[Effects of the Invention] The resin-bonded polishing stone of this invention utilizes the frictional heat generated during fabrication process and the abrading particles of inorganic salts contained in the stone to produce repeated actions of dissolution and oxidation, oxidation film formation and removal of oxide film on the polishing interface at a sub-nanometer order. The polishing stone is designed to promote such oxidation reaction so that the surface quality of the polishing object, in terms of Rmax, is improved by 5~242 times compared with the quality achieved by those polishing stones having conventional particles.